

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.I(a) OR (b)

REC'D 24 JAN 2005  
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 58 262.2

**Anmeldetag:** 11. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH, 81543 München/DE

**Bezeichnung:** Glühlampe mit Kohlenstoff-Kreisprozess

**Zusatz:** zu DE 103 56 651.1

**IPC:** H.01 K 1/50

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. Dezember 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Stremme

~~103 58 46 d. d vom 11.12.2005~~



**Patent-Treuhand-Gesellschaft  
für elektrische Glühlampen mbH., München**

**Titel: Glühlampe mit Kohlenstoff-Kreisprozess**

**Technisches Gebiet**

Diese Anmeldung ist eine Zusatzanmeldung zu DE-Az .... (Docket-No. 2003P18207).

Die Erfindung geht aus von einer Glühlampe mit Kohlenstoff-Kreisprozess gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um Halogenenglühlampen, die einen Leuchtkörper aus TaC aufweisen, oder dessen Leuchtkörper TaC als Bestandteil enthält.

**Stand der Technik**

Aus vielen Schriften ist bereits eine Glühlampe mit Kohlenstoff-Kreisprozess unter Verwendung eines Halogens (Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozess) bekannt. Das Halogen dient hier dazu, die Abscheidung von Kohlenstoff an der Kolbenwand zu verhindern. Als effizienter hat sich aber ein Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess erwiesen, bei dem die Abscheidung von Kohlenstoff an der Kolbenwand durch die Bildung von Kohlenwasserstoffen vermieden wird. Ein Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess hat gegenüber einem Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozess den Vorteil, dass hier, im Gegensatz zur Situation bei Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozessen, Gestellteile (Halterungen) in der Lampe, die sich auf relativ niedriger Temperatur befinden, nicht angegriffen werden.

Chemische Transportreaktionen zeichnen sich dadurch aus, dass sich ein fester Stoff, im folgenden mit <s> abgekürzt, oder flüssiger Stoff, im folgenden mit <f> abgekürzt, unter Bildung nur gasförmiger Produkte, im folgenden mit <g> abgekürzt, bei einer gegebenen Temperatur T1 umsetzt. Anschließend wird das gasförmige Reaktionsprodukt zu einem Ort mit anderer Temperatur T2 transportiert, wo es sich wieder unter Abscheidung einer festen oder flüssigen Phase zersetzt. Für eingehende Untersuchungen chemischer Transportreaktionen siehe z.B. H. Schäfer,

„Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, 1962. Dort ist im Detail beschrieben, dass sich chemische Transportreaktionen anhand einiger Regeln quantifizieren lassen. Die wichtigsten sind:

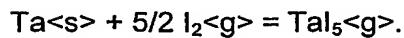
[A] Eine Reaktion kann nur transportieren, wenn auf der einen Seite der Reaktionsgleichung kein Bodenkörper auftritt:  $A(s) + B(g) = C(g)$ .

[B] Eine Reaktion mit extremer Gleichgewichtslage gibt keinen messbaren Bodenkörpertransport. Bei der Auswahl transportierender Systeme ist es ein primärer Gesichtspunkt, dass die Gleichgewichtslage nicht extrem sein darf.

[C] Das Vorzeichen von  $\Delta H_R$ , der Reaktionsenthalpie, bestimmt die Transportrichtung. Exotherme Reaktionen transportieren von niedriger zu hoher Temperatur, endotherme Reaktionen von hoher zu niedriger Temperatur. Dies folgt aus der sog. van't Hoff-Gleichung, die die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts bei Temperaturänderungen beschreibt.

Weitere Regeln machen Aussagen über den Einfluss der Reaktionsentropie. Der Transport der gasförmigen Substanzen kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen. Die wichtigsten sind Diffusion im Konzentrationsgradienten, Thermodiffusion, thermische Konvektion und erzwungene Konvektion (von außen aufgeprägte Strömung). Je nach betrachtetem Reaktionssystem können für den Gesamtprozess entweder die Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen oder der Transport über die Gasphase bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit sein.

Als Beispiel sei die Reaktion zwischen Tantal und Jod betrachtet:



Für die Reaktionsenthalpie erhält man hier bei Raumtemperatur (298 K) bzw. bei typischer Betriebstemperatur (1300 K) einer Lampe:  $\Delta H_R(298K) = -274,3 \text{ kJ/mol}$  bzw.  $\Delta H_R(1300K) = -263,8 \text{ kJ/mol}$ . Somit erfolgt aufgrund des über den gesamten Temperaturbereichs negativen Vorzeichens der Reaktionsenthalpie der Transport des Tantals von Orten niedriger Temperatur zu Orten höherer Temperatur.

Ein Beispiel für die Anwendung der oben beschriebenen chemischen Transportreaktion ist die bekannte Reinigung von Metallen durch das van Arkel-de Boer Verfahren.

ren. Dabei wird z.B. Tantal bei 500°C durch Reaktion mit Jod in gasförmiges Tantaljodid umgewandelt, welches durch eine Strömung zu heißeren Stellen transportiert wird. Bei Temperaturen oberhalb ca. 1050°C zersetzt sich das Tantaljodid wieder unter der Abscheidung von reinem Tantal. Verunreinigungen wie etwa Tantaloxid

5 sind schwerer flüchtig und bleiben am Ausgangsort zurück. Auf ähnliche Weise können die Metalle Ni, Cu, Fe, Cr, Si, Ti, Hf, Th, V, Nb und U gereinigt werden.

Solche chemischen Transportreaktionen werden auch in der Lampentechnik z.B. in Halogenlamppen genutzt, um von der Wendel abgedampftes Wolfram zur Wendel zurück zu transportieren. Bei diesem sogenannten Wolfram-

10 Halogenkreisprozess wird von der Wendel abgedampftes Wolfram bei den relativ niedrigen Temperaturen nahe der Kolbenwand in Wolframhalogenide bzw. Wolframoxihalogenide (im Falle der Gegenwart von Sauerstoff) umgesetzt, die wieder zur Wendel zurücktransportiert werden. Bei den hohen Temperaturen nahe der Wendel zerfallen die Wolframhalogenide und Wolframoxihalogenide wieder. Das freigesetzte Wolfram wird an die Wendel angelagert. Wesentlich dabei ist, dass der Dampfdruck der Wolframhalogenide bzw. Wolframoxihalogenide bei den in der Nähe der Kolbenwand herrschenden relativ niedrigen Temperaturen, die meist im Bereich zwischen 200°C und 600°C liegen, hinreichend groß ist, um eine Abscheidung der festen Verbindungen dort zu vermeiden. Bei Verwendung von Jod oder Brom als

15 aktivem Halogenzusatz ist dies nur möglich, wenn gleichzeitig zumindest Spuren von Sauerstoff vorhanden sind, da die Dampfdrücke der reinen Halogenide zu gering sind bzw. diese in der Gasphase gar nicht erst entstehen. Insbesondere liegt das daran, dass die reinen Halogenide leichter durch den zusammen mit den halogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen eingebrachten Wasserstoff reduziert werden als die Oxihalogenide. Bereits angeschwärzte Kolbenwände können durch eine solche Transportreaktion wieder entschwärzt werden. Außer bei der Verwendung von Fluor als Halogen sind Halogenkreisprozesse in Halogenlampen nicht regenerativ, d.h. das Wolfram wird nicht an der heißesten Stelle, wo es bevorzugt abgedampft ist, wieder abgeschieden, sondern an Orten anderer Temperatur.

20 Zum Halogenkreisprozess in Halogenlampen existiert eine umfangreiche Literatur. Zu Eigenschaften diverser Halogenkreisprozesse in Halogenlampen siehe z.B. „Optische Strahlungsquellen“, Kapitel 4 „Halogenglühlampen“, Lexika Verlag, 1977 und die darin zitierte Literatur.

Eine bekannte Option zur Steigerung der Effizienz von Glühlampen ist die Verwendung von Glühkörpern aus hochschmelzenden Keramiken wie Tantalkarbid. Siehe hierzu z.B. Becker, Ewest: „Die physikalischen und strahlungstechnischen Eigenchaften des Tantalkarbids“, Zeitschrift für technische Physik, Nr. 5, S. 148-150 und  
5 Nr. 6, S. 216 – 220 (1930)). Die Steigerung der Effizienz ergibt sich aus der Tatsache, dass der Glühkörper aus Metallcarbid wegen der, verglichen mit den reinen Metallen, viel höheren Schmelzpunkte bei höherer Temperatur betrieben werden kann: Schmelzpunkt für TaC ist 3880°C gegenüber 3410°C für Wolfram. Zudem ist verglichen mit Wolfram der Emissionskoeffizient der Carbide im sichtbaren Bereich  
10 größer als im IR. Insbesondere Tantalkarbid ist ein besserer „Selektivstrahler“ als Wolfram.

Ein Problem beim Betrieb von Tantalkarbid-Leuchtkörpern bei hohen Temperaturen stellt die Entkarburierung dar; diese führt zur Bildung von Subcarbiden mit höherem spezifischem Widerstand und niedrigerem Schmelzpunkt und damit zur raschen  
15 Zerstörung des Leuchtkörpers. Zur Lösung dieses Problems finden sich in der Literatur mehrere Ansätze.

Eine in US 3 405 328 erwähnte Möglichkeit besteht darin, den Kohlenstoff im Überschuss in dem Tantalkarbidleuchtkörper zu lösen. Der nach außen vom Leuchtkörper abdampfende Kohlenstoff, der sich an der Kolbenwand niederschlägt, wird dann  
20 durch Diffusion aus dem Innerem heraus ersetzt.

Eine weitere Möglichkeit stellt der Zusatz von Kohlenstoff und Wasserstoff zum Füllgas dar, siehe z.B. US 2 596 469. Dabei entsteht in der Lampe ein Kohlenstoff-Kreisprozess. Der bei hohen Temperaturen abdampfende Kohlenstoff reagiert bei niedrigeren Temperaturen mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, welche durch  
25 Konvektion und/oder Diffusion zur Wendel zurücktransportiert werden, wo sie sich wieder zersetzen. Der dabei entstehende Kohlenstoff wird wieder an die Wendel angelagert. Für einen funktionierenden Kohlenstoff-Kreisprozess muss meist ein Wasserstoff-Überschuss eingesetzt werden, um die Abscheidung von Kohlenstoff (in Form von Ruß) im Lampengefäß zu vermeiden. Z.B. muss bei Verwendung von  
30 Methan oder Ethen der Partialdruck des Wasserstoffs um ca. einen Faktor 2 größer sein als derjenige des Kohlenwasserstoffs. Andernfalls kommt es zur Abscheidung von Kohlenstoff im Lampengefäß. Da die notwendigen Konzentrationen von Koh-

lenstoff und Wasserstoff meist im Bereich bis zu einigen Prozent liegen müssen, wirkt sich der hohe Anteil an Wasserstoff negativ auf die Effizienz der Lampe aus.

Zur Verringerung des Effizienzverlusts wurden neben dem Wasserstoff auch Halogene zur Reaktion mit dem Kohlenstoff eingesetzt, siehe z.B. US 3 022 438. Der

5 vom Leuchtkörper abdampfende Kohlenstoff reagiert in den kalten Bereichen nahe der Kolbenwand mit z.B. Chloratomen zu Verbindungen wie  $\text{CCl}_4$ , wodurch eine Abscheidung des Kohlenstoffs an der Wand vermieden wird. Die Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen werden durch Transportprozesse wie Konvektion und Diffusion in Richtung des Glühkörpers zurück transportiert, wobei sie sich im wärmeren

10 Bereich unter Freisetzung des Kohlenstoffs zersetzen. Der Kohlenstoff kann wieder an die Wendel angelagert werden. Um den Kohlenstoff durch Halogen und Wasserstoff an einer Abscheidung zu hindern, muss gemäß US 3 022 438 sowohl die Menge des insgesamt in die Lampe eingebrachten Halogen-Elements als auch die Menge des Elements Wasserstoff jeweils größer sein als die insgesamt in der Gasphase

15 vorhandene Menge an Kohlenstoff. Da sich die Kohlenstoff-Chlor- und Kohlenstoff-Brom-Verbindungen nur bei Temperaturen um oder unter ca. 150°C bilden können, ist die Anwendung des Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozesses auf Lampen mit relativ großem Kolbenvolumen und damit Kolbentemperaturen um oder unter 200°C beschränkt. Der Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozess auf Basis von Chlor oder Brom

20 funktioniert sicherlich nicht mehr bei Temperaturen von mindestens 200 °C und entsprechend kleine Abmessungen des Kolbens.

Die einzige Ausnahme stellen Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen dar. Diese Systeme erfordern jedoch zusätzliche Schutzmaßnahmen für den Glaskolben und werden daher hier nicht weiter betrachtet. Ein Kohlenstoff-Jod-Kreisprozess ist nicht realisierbar. Das liegt an der Instabilität der Kohlenstoff-Jod-Verbindungen  $\text{Cl}_x$ . Daher beschränkt sich der Anwendungsbereich von US 3 022 438 auf die Halogene Fluor, Chlor und Brom.

Da die Tantalkarbidleuchtkörper bevorzugt in relativ großen Kolben (der typische Durchmesser der Kolben von Allgebrauchslampen liegt im Bereich zwischen 30 mm und 140 mm) betrieben wurden, konnte bei den in der Literatur beschriebenen Lampen eine mäßige Abscheidung von Feststoffen wie Kohlenstoff oder auch Tantal (s.u.) in Kauf genommen werden, weil sich die Schwärzung über eine große Fläche an der Innenwand des Kolbens verteilt hat.

### Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Glühlampe mit Halogenkreisprozess gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, die eine lange Lebensdauer ermöglicht. Eine weitere Aufgabe ist es, eine Glühlampe bereitzustellen, die praktisch schwärzungsfrei arbeitet, und zwar bevorzugt auch bei einem kleinen

5 Volumen des Kolbens. Eine weitere Aufgabe ist es, eine Glühlampe mit einem hochschmelzenden Leuchtkörper bereitzustellen, dessen Material eine höhere Leuchtdichte als bei Verwendung von Wolfram ermöglicht.

Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen An-

10 sprüchen.

Erfindungsgemäß wird dafür ein doppelter Kreisprozess verwendet. Dabei wird zum einen ein Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess angewendet zur Vermeidung einer Decarbürierung des hochschmelzenden Leuchtkörpers aus Metallcarbid, insbesondere aus TaC. Aber auch HfC oder NbC oder ZrC sind geeignet. Zusätzlich wird erstmals ein darauf abgestimmter Metall-Halogen-Kreisprozess, insbesondere ein Tantal-Halogen-Kreisprozess, überlagert. Damit wird sowohl eine Schwärzung des Kolbens durch Kohlenstoff, als auch eine Schwärzung des Kolbens durch das Metall, insbesondere Tantal, vermieden.

15 Die hier beschriebene Erfindung bezieht sich auf Lampen mit reduziertem Kolbenvolumen, wobei der Abstand des Leuchtkörpers, insbesondere dessen leuchtende Abschnitte, von der Innenwand des Kolbens höchstens 18 mm beträgt. Insbesondere ist der Kolbendurchmesser höchstens 35 mm, insbesondere im Bereich zwischen 5 mm und 25 mm, bevorzugt im Bereich zwischen 8 mm und 15 mm. Bei Kolben mit so geringen Abmessungen, insbesondere so geringem Durchmesser muss der Gefahr einer Abscheidung von Feststoffen an der Kolbenwand unbedingt entgegengestritten werden. Da bei diesen kleinen Kolbendurchmessern die Kolbenwandtemperatur meist deutlich oberhalb 200°C liegen, kommt die Anwendung von üblichen Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozessen nicht mehr in Betracht.

20 Die Zusammensetzung der Gasphase über Tantalkarbid bei hohen Temperaturen wurde beispielsweise durch J.A. Coffmann, G.M. Kibler, T.R. Riethof, A.A. Watts:

WADD-TR-60-646 Part I (1960) experimentell untersucht. Dabei zeigte sich überraschend, dass bei längeren Erhitzungszeiten bei relativ hohen Temperaturen neben Kohlenstoff auch beträchtliche Mengen Tantal in der Gasphase vorhanden sind – im Gegensatz zur thermodynamischen Erwartung.

Zu erklären ist dies wahrscheinlich durch kinetische Effekte. Bei hohen Temperaturen über ca. 3000 K kann der nach außen vom Leuchtkörper abgedampfte Kohlenstoff nicht schnell genug durch aus dem Innern des Leuchtkörpers nachdiffundierenden Kohlenstoff ersetzt werden. Auch wenn durch einen geeigneten, allgemein bekannten Kohlenstoffkreisprozess das Abdampfen von Kohlenstoff zumindest verlangsamt werden kann, muss bei hohen Temperaturen deutlich oberhalb ca. 3000 K noch mit beträchtlichen Mengen Tantal in der Gasphase gerechnet werden. Dieses Tantal scheidet sich im Falle kleiner Abmessungen des Kolbens, insbesondere Kolbendurchmesser von höchstens 35 mm, an der Kolbenwand ab, wenn keine weiteren Maßnahmen ergriffen werden.

Nun sind Halogenkreisprozesse – ähnlich wie für Lampen mit Wolframglühkörper – auch für Lampen, deren Glühkörper aus den Elementen Ta, Hf, Zr, Os, Ti, Nb, Th, Mo bestehen bzw. u.a. diese Elemente enthalten, prinzipiell realisierbar, weil wie eingangs beschrieben geeignete chemische Reaktionssysteme bestehen. Jedoch wurde bisher diesem Phänomen keinerlei Beachtung geschenkt, da man erstens glaubte, dass bei Leuchtkörpern aus Metallkarbiden allein die Abdampfung des Kohlenstoffs die Lebensdauer beschränken würde, und zweitens theoretische Rechnungen normalerweise von unzutreffenden Annahmen über die thermodynamischen Verhältnisse bei kleinvolumigen Lampen ausgehen. Diese Annahmen sind jedoch bei kleinvolumigen und/oder Lampen mit geringem Durchmesser des Kolbens nicht zutreffend. Dies ist ein entscheidender Grund für die Tatsache, dass seit etwa 100 Jahren vergeblich versucht wird, eine carbidhaltige Lampe mit nutzbarer Lebensdauer zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird nun bei Anwendung von Tantalcarbid-Leuchtkörpern oder auch anderen carbidhaltigen Leuchtkörpern in Lampen mit relativ kleinem Kolbendurchmesser oder Kolbenvolumen erstmals die Verwendung von zwei Kreisprozessen vorgeschlagen. Neben dem bereits bekannten Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess wird zusätzlich ein Tantal-Halogen-Kreisprozess zur Verhinderung der Abscheidung von Tantal an der Kolbenwand eingesetzt.

Der bereits bekannte Kohlenstoffkreisprozess mittels Wasserstoff verhindert die Abscheidung von Kohlenstoff an der Kolbenwand und führt den abgedampften Kohlenstoff zum Leuchtkörper zurück. Der Kohlenstoff-Kreisprozess wird bewirkt durch die Zugabe der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff zum Füllgas. Dies kann wie

5 in der Literatur beschrieben in Form verschiedener Verbindungen, welche bei der Zersetzung Kohlenstoff und Wasserstoff liefern, erfolgen. Z.B. können Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethen usw. eingesetzt werden, wobei ggf. noch Wasserstoff hinzugefügt werden muss. Der insgesamt in den Kohlenwasserstoff-Gemischen vorhandene Kohlenstoffanteil an der Füllung liegt bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt im Bereich zwischen 0,1 mol-% C und 2 mol-% C. Der insgesamt eingebrachte Wasserstoffanteil sollte mindestens so groß sein wie der Kohlenstoffanteil, bevorzugt sollte er doppelt bis achtfach so groß sein wie der Kohlenstoffanteil.

10 Der gleichzeitig ablaufende Metall-Kreisprozess sei am Beispiel des Tantals näher erläutert. Der Tantalkreisprozess wird durch Zugabe eines Halogens bewirkt. Das bei hohen Temperaturen vom Glühkörper abdampfende Tantal reagiert bei den niedrigeren Temperaturen nahe der Kolbenwand zu Tantalhalogeniden, welche leichter flüchtig sind als Tantal. Dadurch wird die Abscheidung von Tantal an der Kolbenwand vermieden. Nachdem die Tantalhalogenide durch Konvektion bzw. Diffusion in Richtung des Leuchtkörpers zurücktransportiert worden sind und sich bei höheren Temperaturen zersetzt haben, wird das Tantal wieder an den Leuchtkörper angelagert. Inwieweit die beiden Kreisprozesse interferieren und in welchem Bereich die Kolbenwandtemperaturen liegen müssen, hängt allgemein vom eingesetzten Halogen ab. In jedem Fall ist charakteristisch, dass der hier benötigte Halogengehalt, der ja erfundungsgemäß in erster Linie für den Tantal-Kreisprozess und nicht für den Kohlenstoff-Kreisprozess benötigt wird, kleiner ist, insbesondere um mindestens einen Faktor 2, bevorzugt ein Faktor 5 bis 10, als der für den Kohlenstoff-Kreisprozess benötigte Kohlenstoff-Gehalt.

15 Die bewusste Zugabe von Sauerstoff, bzw. von Verbindungen, welche bei der Zersetzung Sauerstoff liefern, ist für den Tantalkreisprozess nicht erforderlich bzw. für Tantalkarbid-Leuchtkörper schädlich. Sauerstoff zersetzt bei hohen Temperaturen Tantalkarbid unter Bildung von Kohlenmonoxid bzw. des spröden Subcarbids  $Ta_2C$ .

Es sollte daher – wie z.B. auch schon in US 3 022 438 beschrieben - auf den Ausschluss von Sauerstoff geachtet werden.

Als aktive Halogene eignen sich vor allem Brom und Chlor, bei einer Mindesttemperatur von 150 °C, bevorzugt mindestens 200 °C. Auch die Verwendung von Jod ist möglich, jedoch ist in diesem Fall der Bereich möglicher Kolbentemperaturen eingeschränkt.

Bei der Verwendung von Brom als aktivem Halogen sind hauptsächlich höhere Bromide wie  $TaBr_5$  die den Kreisprozess tragenden Verbindungen. Diese Verbindungen sind so stabil, dass sie selbst durch Wasserstoff für fast den gesamten relevanten Bereich an Kolbentemperaturen kaum reduziert werden. Erst bei sehr kleinen Kolbenabmessungen, die hohen Kolbentemperaturen oberhalb ca. 700°C entsprechen, können sich die Verhältnisse ändern. Somit hat hier der Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess normalerweise keine Auswirkung auf den Tantal-Halogen-Kreisprozess, weil die den Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess tragenden Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff in der Gasphase keine Verbindungen mit Tantal bilden. Für einen typischen Kaltfülldruck von 1 bar liegt die Konzentration des insgesamt in die Gasphase eingebrachten Elements Brom bevorzugt zwischen 500 ppm und 5000 ppm. Das Halogen kann in Form von Zusätzen wie  $CH_2Br_2$ ,  $CH_3Br$ ,  $CHBr_3$  usw. dem Füllgas beigemischt werden. Die Kolbenwandtemperatur sollte nicht unter ca. 150°C liegen. Der Wasserstoffüberschuss bedingt, dass die Kolbenwandtemperatur nicht zu hoch sein darf; bevorzugt liegt sie unter ca. 700 °C. Die über diese Zusätze in die Lampenatmosphäre eingebrachten Mengen an Kohlenstoff und Wasserstoff gehen in die Gesamtbilanz für die betrachteten Elemente ein. Diese Mengen sind jedoch meist deutlich kleiner als die über das Kohlenwasserstoff/Wasserstoffgemisch eingebrachten Mengen.

Bei Verwendung von Chlor und auch von Jod als aktiven Halogenen gelten qualitativ dieselben Betrachtungen. Die bevorzugten Konzentrationen des insgesamt in die Gasphase eingebrachten Halogens liegen in demselben Bereich. Der Bereich der bevorzugten Kolbenwandtemperaturen liegt bei Verwendung von Jod als aktivem Halogen im Bereich zwischen 150°C und 600°C, bei Verwendung von Chlor im Bereich zwischen 150°C und 900°C, d.h. der Einsatz von Chlor als aktivem Halogen ist bei Verwendung in hochbelasteten Lampen vorzuziehen. Chlor kann z.B. in Form

von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  dosiert werden, Jod bevorzugt in Form von  $\text{CH}_3\text{I}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ .

Während der Tantal-Halogen-Kreisprozess vom Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess für den größten Bereich der in Frage kommenden Koltentemperaturen 5 nicht bzw. nur schwach beeinflusst wird, kann der Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess stark vom Tantal-Halogen-Kreisprozess beeinflusst werden. Das Halogen verbindet sich bei niedrigen Temperaturen zu sehr stabilen Halogen-Wasserstoff-Verbindungen, wodurch der dadurch gebundene Wasserstoff dann kaum noch für die Reaktion mit Kohlenstoff zur Verfügung steht. Dies gilt insbesondere für Chlor und Brom, jedoch weniger für Jod, s.u.. Daher sollte die Menge des 10 insgesamt in die Lampe eingebrachten Halogen-Elements um mindestens etwa einen Faktor 2 kleiner sein als die insgesamt sich in der Lampe befindende Menge an Wasserstoff, zumindest bei Verwendung von Chlor und Brom. Dies ist im allgemeinen kein Problem, weil nur geringe Mengen an Halogen für einen funktionierenden 15 Tantal-Kreisprozess benötigt werden. Aus den beschriebenen Konzentrationsbereichen ergibt sich, dass hier – bei Nutzung des Tantal-Halogen-Kreisprozesses – die Menge des insgesamt in der Gasphase sich befindenden Halogens deutlich kleiner, insbesondere um mindestens einen Faktor zwei, ist als die Menge des insgesamt in der Gasphase sich befindenden Kohlenstoffs. Diese Lehre 20 steht im Gegensatz zu den Konzentrationsverhältnissen bei Nutzung des Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozesses wie in US 3 022 438 für Lampen mit großem Volumen beschrieben. Dort ist die Menge des Halogens größer als die Menge des insgesamt in der Gasphase sich befindenden Kohlenstoffs.

Für andere Fülldrücke als 1 bar ergeben sich die bevorzugten Konzentrationsbereiche durch einfache Umrechnung unter Beachtung der Regel, dass die Anzahl der 25 insgesamt eingebrachten Teilchen konstant sein soll, d.h. die angegebenen Konzentrationen ändern sich etwa umgekehrt proportional zum Druck. Je höher der Druck, um so langsamer verlaufen die Transportprozesse und um so weniger fällt der für den Kreisprozess notwendige Wasserstoff hinsichtlich der Wärmeableitung 30 ins Gewicht, so dass die Effizienz der Lampen mit steigendem Druck deutlich zunimmt. Höhere Fülldrücke von mindestens 3 bar, insbesondere 5 bar, liefern daher gute Ergebnisse, was die Effizienz betrifft.

Da der Jodwasserstoff HI relativ instabil ist und schon bei relativ niedrigen Temperaturen leicht zerfällt, bietet sich die Verwendung von HI als „Wasserstoffträger“ an. Der Jodwasserstoff zerfällt leicht – auch bei den relativ niedrigen Temperaturen nahe der Kolbenwand – und stellt den darin gebundenen Wasserstoff dem Kohlenstoff

5 zur Bildung von Kohlenwasserstoffen zur Verfügung. Typisch ist die Bildung von CH<sub>4</sub>. Andererseits wird durch die Bindung von freiem – nicht zur Bildung von Kohlenwasserstoffen benötigtem – Wasserstoff in Form von HI die Wärmeableitung über das Füllgas stark vermindert. Daraus resultiert eine deutliche Erhöhung der Effizienz der Lampe. Der Einsatz von Iod zur Bindung von freiem Wasserstoff bietet

10 sich besonders dann an, wenn wegen eines vergleichsweise geringen Gesamtdrucks die Wärmeableitung von Wasserstoff stark ins Gewicht fällt und die Strahlungsabsorption des neben dem Jodwasserstoff in beträchtlichen Konzentrationen auftretenden I<sub>2</sub> für die Anwendung nicht störend ist. Ggf. ist auch der Einsatz von

15 zwei Halogenen sinnvoll, beispielsweise kann in hochbelasteten Lampen, also bei besonders kleinem Volumen und/oder hoher Wattage, Chlor oder Brom für den Tantal-Halogen-Kreisprozess eingesetzt werden müssen und Iod zur Bindung des freien Wasserstoffs benutzt werden.

Das Prinzip der sich überlagernden Kreisprozesse, nämlich einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess und einem Metall-Halogen-Kreisprozess, -beispielsweise mit dem Metall Tantal, Rhenium, Niob, Zirkonium, Hafnium- ist auch auf andere Leuchtkörpermaterialien anwendbar; insbesondere Hafniumkarbid, Zirkoniumkarbid als auch Legierungen aus Tantalkarbid und anderen Karbiden, z.B. einer Legierung aus 90% Tantalkarbid und 10% Wolframkarbid, sowie anderer Legierungen, wie z.B. in der US 3 405 328 beschrieben. Es kann ebenso angewandt werden auf mit Tantalkarbid oder anderen hochschmelzenden Karbiden oder den oben beschriebenen Legierungen beschichteten Trägern, welche z.B. aus Rhenium oder Rheniumlegierungen (US 1 854 970) oder Kohlenstofffasern bestehen können.

Die Mengen an Kohlenstoff, Wasserstoff und Halogen sind so bemessen, dass ein Zyklus sowohl für Kohlenstoff als auch für das Metall, meist Tantal, stattfindet. Als 30 Inertgase eignen sich die Edelgase He, Ar, Kr und/oder Xenon sowie Stickstoff.

In einer besonderen Ausführungsform ist der C-H-Kreisprozess mit einem C-N-Kreisprozess oder C-S-Kreisprozess zusätzlich überlagert, abgesehen von dem Tantal-Halogen-Kreisprozess. Die Anwendung des C-N-Kreisprozesses als einziger

Kreisprozess in TaC-Lampen ist bereits bekannt, siehe US 2 928 977, wobei zum Teil noch Halogen verwendet wird, um die Paracyan-Bildung zu vermeiden. Für sich allein genommen führt der C-N-Kreisprozess den Kohlenstoff bevorzugt zu Stellen höherer Temperatur zurück und führt somit zu einer Verlängerung der Lebensdauer.

- 5 Es hat sich aber herausgestellt, dass er allein eine Schwärzung des Kolbens offenbar nicht vermeiden kann. Insofern ist die Kombination beider Prozesse gewissermaßen als Arbeitsteilung zu verstehen, denn nur der C-H-Kreisprozess verhindert zuverlässig die Abscheidung von Kohlenstoff an der Kolbenwand. Der C-N-Kreisprozess fördert dagegen die Rückführung an den Leuchtkörper.
- 10 Im Falle des C-S-Kreisprozesses ist zu beachten, dass normalerweise bei Zusatz von Schwefel der Tantalcarbid Leuchtkörper – ähnlich wie bei der Reaktion mit Sauerstoff durch Entstehung von CO – durch Bildung von Kohlenstoffmonosulfid CS geschädigt wird. Dosierte man jedoch im Füllgas äquimolare Mengen von Schwefel und Kohlenstoff, so entsteht daraus bei Temperaturen unterhalb 2000 K Kohlenstoffdisulfid („Schwefelkohlenstoff“)  $\text{CS}_2$  und Kohlenstoff, bei höheren Temperaturen CS. Während die Verbindung CS bei 3000 K kaum dissoziiert vorliegt, zersetzt sie sich bis zu Temperaturen von oberhalb 4000 K fast vollständig. Dieses Verhalten kann dazu genutzt werden, den Kohlenstoff gezielt in die heißen Bereiche des Leuchtkörpers zurück zu transportieren. Während bei ausschließlicher Verwendung
- 15 von Wasserstoff zur Bindung des Kohlenstoffs meist bereits oberhalb 700K elementarer Kohlenstoff in großen Mengen freigesetzt wird, kann durch zusätzliche Verwendung von Schwefel der Kohlenstoff bis zu einer Temperatur von 3500K zum größten Teil in Molekülen gebunden gehalten werden. Unterhalb 550K neigt  $\text{CS}_2$  zur Zersetzung in die Elemente, so dass man zusätzlich zu Kohlenstoff und Schwefel
- 20 von Wasserstoff z.B. Wasserstoff zusetzen kann, um eine Abscheidung von Kohlenstoff bzw. Schwefel an der Kolbenwand zu vermeiden.
- 25

Insgesamt bietet sich somit die Nutzung der Überlagerung von S-H- bzw. C-H-Kreisprozessen bei niedrigerer Temperatur mit einem C-S-Kreisprozess bei höheren Temperaturen an. Bei niedrigeren Temperaturen nahe der Kolbenwand wird Schwefel vor allem in Form von  $\text{H}_2\text{S}$  und Kohlenstoff vor allem in Form von  $\text{CH}_4$  in der Gasphase gehalten. Bei Übergang zu höheren Temperaturen zersetzen sich  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CH}_4$  unter Bildung von Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ , Wasserstoff  $\text{H}_2$  und – aber in deutlich geringerer Konzentration als im System ohne Schwefel – elementarem Koh-

lenstoff. Mit weiter steigender Temperatur kann der Kohlenstoff wieder komplett in Form von CS gebunden werden, welcher sich wie beschrieben oberhalb 3000 K zersetzt. Darin unterscheidet sich CS wesentlich von CO, welches sich bis zu Temperaturen von fast 4000 K praktisch überhaupt nicht zersetzt. Somit ist CS besser  
5 als C-H-Verbindungen - welche sich bei Temperaturen deutlich unterhalb 3000K zersetzen - und als CO - welches sich erst oberhalb 4000 K zersetzt – geeignet, den Kohlenstoff zu einem bevorzugt bei Temperaturen zwischen 3200K und 3800 K betriebenen Tantalcarbid-Leuchtkörper zurück zu transportieren. Vorteilhaft bei der Auslegung des Kreisprozesses ist, dass jedem Kohlenstoff Atom 4 Wasserstoffatome zur Bildung von  $\text{CH}_4$  und jedem Schwefelatom 2 Wasserstoffatome zur Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  angeboten werden; bevorzugt wird mit etwas größeren Mengen an Wasserstoff gearbeitet. Weiterhin sollte die Stoffmenge an Kohlenstoff mindestens genauso groß wie die eingesetzte Stoffmenge an Schwefel oder besser noch größer sein, um einen den Tantalcarbid Leuchtkörper schädigenden Überschuss an  
10 Schwefel in jedem Fall zu vermeiden.  
15

Schwefel kann z.B. in Form von Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$ , Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ , Methylmercaptan  $\text{CH}_3\text{SH}$ , Ethylmercaptan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ , oder ggf. auch Dimethylsulfid  $\text{CH}_3\text{CSCH}_3$  dosiert werden. Kohlenstoff und Wasserstoff können wie oben beschrieben in Form von Kohlenwasserstoffen wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  usw. und ggf. Wasserstoff  $\text{H}_2$  so hinzugefügt werden, dass die gewünschten Verhältnisse der einzelnen Elemente eingestellt werden.

Die Verhältnisse der einzelnen Elemente sollten so gewählt werden, dass für einen Fülldruck von 1 bar

- die insgesamt vorhandene Menge des Elements Kohlenstoff zwischen 0,1 mol-% und 2 mol-% liegt,
- die molare Konzentration des Elements Schwefel sich aus der molaren Konzentration des Elements Kohlenstoff durch Multiplikation mit einem Faktor zwischen 0,2 und 1 ergibt,
- die molare Konzentration des Elements Wasserstoff bevorzugt mindestens so groß ist wie die Summe aus der mit vier multiplizierten molaren Konzentration des Elements Kohlenstoff und der mit 2 multiplizierten molaren Kon-

zentration des Elements Schwefel; je nach Ausführung kann die molare Konzentration des insgesamt eingebrachten Elements Wasserstoff zwischen der angegebenen Mindestmenge und der mit einem Faktor 8 multiplizierten Mindestmenge liegen.

5 Bevorzugt werden höhere Kaltfülldrücke als 1 bar eingesetzt, Drücke bis zu 20 bar sind möglich. Die Umrechnung der Konzentrationsangaben erfolgt wie vorne beschrieben, d.h. die absoluten Stoffmengen bleiben etwa erhalten.

Der Zusatz von Halogenen ist in diesem Fall wenig hilfreich, weil Tantal in Form von Tantalsulfid ausfällt und die Bildung von Tantalhalogeniden unterdrückt wird. Da andererseits die Menge des in die Lampe transportierten Tantals in dem Maße abnimmt, wie es gelingt, den Kohlenstoff bevorzugt zum heißen Leuchtkörper aus Tantalkarbid zurück zu transportieren und dessen Entkarburierung zu vermeiden, kann die sich – wenn überhaupt – abscheidende Menge von Tantalsulfid meist toleriert werden. Wird die Abscheidung von Tantalsulfid in Einzelfällen durch kinetische  
10 Hemmung unterdrückt, kann der Zusatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen zweckmäßig sein. Die Konzentrationen der Halogene ergeben sich wie oben beschrieben.

Ist die Verwendung eines relativ großen Wasserstoffüberschusses erforderlich, so kann dieser wieder – wie oben beschrieben – in kälteren Bereichen in Form von HI gebunden werden, um eine zu starke Wärmeableitung über das Füllgas zu vermeiden.  
20

In Sonderfällen (Kolbentemperaturen unterhalb ca. 600K) ist die Verwendung von Zusätzen von Kohlenstoff, Schwefel und Chlor ohne die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoff möglich. In diesem Fall wird die Abscheidung von Kohlenstoff an der Kolbenwand durch Bildung von  $\text{CCl}_4$  verhindert und Schwefel vor allem in Form von  $\text{SCl}_2$  oder  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in der Gasphase gehalten. Zu höheren Temperaturen hin werden durch Dissoziation der genannten Verbindungen die Elemente Kohlenstoff und Schwefel freigesetzt, wobei sich mit weiter steigender Temperatur die Elemente Kohlenstoff und Schwefel zu  $\text{CS}_2$  bzw. bei noch höheren Temperaturen zu CS verbinden. CS zerfällt wie oben beschrieben bei den hohen Temperaturen nahe des Leuchtkörpers und Kohlenstoff wird an den Leuchtkörper zurückgeliefert. In diesem Fall wird die Bildung von Tantalchloriden (insbesondere Tantalpentachlorid) nicht  
25  
30

durch die Bildung von Tantalsulfid behindert, weil das Halogen in den jeweiligen Schwefel- und Kohlenstoffverbindungen nur schwach gebunden vorliegt. Wenn Tantal in Form von Tantalhalogeniden in der Gasphase gehalten werden muss, so ist hierzu nur so wenig Halogen erforderlich, dass sich dies in der Dosierungsanleitung

5 kaum bemerkbar macht. Die Dosierung der benötigten Elemente kann in Form der Verbindungen  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$  erfolgen.

Es hat sich herausgestellt, dass bei Verwendung einer die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in den hier beschriebenen Konzentrationen enthaltenden Füllung der Schwefel zum Teil durch Sauerstoff ersetzt werden kann. Maximal 75 %

10 des eingesetzten Schwefels können durch Sauerstoff ersetzt werden. Der Sauerstoff kann z.B. in Form von  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Aldehyden wie  $\text{CH}_2\text{O}$ , Ketonen wie Aceton  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  dosiert werden.

Durch die Zugabe eines Halogens wird das Tantal zum Leuchtkörper zurückgeführt bzw. die Paracyan-Bildung vermieden.

15 Um die Dosierung des hochgiftigen Dicyan  $\text{C}_2\text{N}_2$  zu umgehen, können bevorzugt weit weniger giftige Verbindungen wie Acetonitril  $\text{CH}_3\text{CN}$  eingesetzt werden, die bei thermischer Zersetzung neben der CN-Gruppe auch gleich den Kohlenwasserstoff liefern.

20 Alternativ kann das CN auch erst in der fertigen Lampe durch Plasmaanregung eines u.a. Stickstoff (als  $\text{N}_2$ ) und Kohlenwasserstoff enthaltenden Füllgasgemischs erzeugt werden.

Die vorliegende Erfindung eignet sich insbesondere für Niedervoltlampen mit einer Spannung von höchstens 50 V, weil die dafür notwendigen Leuchtkörper relativ massiv ausgeführt sein können und damit die Drähte einen Durchmesser von wenigstens 50 $\mu\text{m}$ , insbesondere mindestens 150  $\mu\text{m}$ , aufweisen, was das Problem der Brüchigkeit derartiger auf Carbid basierenden Leuchtkörper erheblich reduziert. Besonders bevorzugt wird die Erfindung für einseitig gequetschte Lampen verwendet, da hier der Leuchtkörper relativ kurz gehalten werden kann, was die Bruchanfälligkeit ebenfalls reduziert. Hier lassen sich jetzt Lebensdauer von mindestens 500 Std. 25 30 erzielen.

Die Realisierung einer derartigen Lampe wird noch dadurch günstig beeinflusst, dass sich herausgestellt hat, dass ein Ta-Halogenkreislauf im allgemeinen deutlich weniger empfindlich ist als ein W-Halogenkreislauf.

### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- Figur 1 ein typisches Glühlampe mit Carbid-Leuchtkörper;
- Figur 2 eine weitere typische Glühlampen mit Carbid-Leuchtkörper;
- Figur 3 eine weitere typische Glühlampen mit Carbid-Leuchtkörper.

### Bevorzugte Ausführung der Erfindung

Figur 1 zeigt eine einseitig gequetschte Glühlampe mit einem Kolben aus Quarzglas 10 1, einer Quetschung 2, und Zuleitungen 3, die Folien 4 in der Quetschung 2 mit einem Leuchtkörper 6 verbinden. Der Leuchtkörper ist ein gewendelter Draht aus TaC. Die Stromzuführungen 5 sind außen an die Folien angesetzt. Der innere Durchmesser des Kolbens ist 5 mm.

Figur 2 zeigt eine einseitig gequetschte Glühlampe mit einem Kolben aus Hartglas 15 1, einer Quetschung 2, und Zuleitungen 3', die in der Quetschung 2 mit einem Leuchtkörper 6' verbunden sind. Der Leuchtkörper 6' ist ein gewendelter Draht mit einem Kern aus Rhenium und einer Schicht TaC an der Oberfläche. Dieser Leuchtkörper ist leichter verformbar als ein Leuchtkörper, der rein aus Carbid besteht. In diesem Fall wird meist zuerst der Rheniumdraht verwickelt, anschließend wird eine 20 TaC-Schicht aufgebracht. Die Stromzuführungen 5 sind außen direkt an die Zuleitungen 3' angesetzt und zwar im Bereich der Quetschung. Der innere Durchmesser des Kolbens ist 30 mm. Alternativ ist der Leuchtkörper eine Litze aus Kohlenstofffasern, die mit Tantal beschichtet sind. Die TaC-Schicht kann z.B. durch Aufbringung einer Tantal-Schicht durch ein CVD Verfahren oder durch Aufspputtern und anschließende Carburierung erzeugt werden. Die Carburierung der Ta-Schicht kann auch 25 erst im Lampenbetrieb in einer kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt werden.

Figur 3 zeigt eine zweiseitig gequetschte Glühlampe 20, auch als Soffitte bekannt, mit einem Kolben aus Quarzglas 21, zwei Quetschung 24 und 25, Zuleitungen 27, die mit einem Leuchtkörper 26 verbunden sind. Der Leuchtkörper 26 ist ein Band aus TaC. Die Stromzuführungen 25 enden in Sockelteilen 28, wie an sich bekannt, die auf der Quetschung sitzen. Der innere Durchmesser des Kolbens ist 15 mm.

5 Im allgemeinen verwendet die Lampe bevorzugt einen Leuchtkörper aus Tantalcarbid, der bevorzugt aus einem gewendelten Draht oder einem Band besteht.

Der Kolben ist aus Quarzglas oder Hartglas mit einem Kolbendurchmesser zwischen 5 mm und 35 mm, bevorzugt zwischen 8 mm und 15 mm, gefertigt.

10 Die Füllung ist hauptsächlich Inertgas, insbesondere Edelgas wie Ar, Kr oder Xe, ggf. unter Beimengung geringer Mengen (bis 15 mol-%) Stickstoff. Dazu kommt ein Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und ein Halogenzusatz.

Als Leuchtkörpermaterial, der bevorzugt ein gewendelter Draht ist, eignet sich auch Zirkoniumkarbid, Hafniumkarbid, oder eine Legierung verschiedener Karbide wie z.B. in US 3405328 beschrieben.

15 Eine Alternative ist ein Leuchtkörper, der aus einem Trägermaterial wie z.B. einem Rheniumdraht als Kern oder auch einer Kohlenstofffaser besteht, wobei dieser Kern mit Tantalcarbid oder einem anderen Metallcarbid beschichtet ist.

20 Als elementare Regeln für die Füllung gilt ein Kohlenstoff-Anteil von 0,1 bis 2 mol-%. Der Wasserstoff-Anteil liegt bei höchstens dem Kohlenstoff-Anteil, bevorzugt dem Zwei- bis Achtfachen des Kohlenstoff-Anteils. Der Halogen-Anteil liegt bei höchstens dem Halben, insbesondere ein Fünftel bis ein Zehntel des Kohlenstoff-Anteils. Bevorzugt sollte der Halogen-Anteil höchstens dem Wasserstoffanteil, bevorzugt höchstens dem Halben des Wasserstoffanteils entsprechen. Eine Richtschnur für den Halogenanteil ist 500 bis 5000 ppm.

25 Werden die Kolbenabmessungen so gewählt, dass die Kolbenwandtemperatur zwischen 100°C und 700°C liegt, kann dem Inertgas, meist ein Edelgas, welches ggf. noch Beimengungen an Stickstoff enthält, folgender Zusatz beigemengt werden:

- ein Kohlenwasserstoff, bevorzugt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;
- Wasserstoff ( $\text{H}_2$ );
- und Bromwasserstoff oder ein bromierter Kohlenwasserstoff (bevorzugt  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ , oder  $\text{CH}_3\text{Br}$ ),

5 so dass folgende Gesamtgehalte in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt vorliegen:

Kohlenstoff 0,1% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 8%, Brom 0,05% - 0,5%.

Werden die Kolbenabmessungen so gewählt, dass die Kolbenwandtemperatur zwischen 150°C und 900°C liegt, kann dem Inertgas, meist Edelgas, welches ggf. noch

10 Beimengungen an Stickstoff enthält, folgender Zusatz beigemengt werden:

- ein Kohlenwasserstoff (bevorzugt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ );
- Wasserstoff ( $\text{H}_2$ );
- Chlorwasserstoff oder ein chlorierter Kohlenwasserstoff (bevorzugt  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , oder  $\text{CH}_3\text{Cl}$ )

15 so dass folgende Gesamtgehalte in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt vorliegen:

Kohlenstoff 0,1% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 8%, Chlor 0,05% - 0,5%.

Werden die Kolbenabmessungen so gewählt, dass die Kolbenwandtemperatur zwischen 150°C und 600°C liegt, kann dem Inertgas, meist Edelgas, welches ggf. noch

20 Beimengungen an Stickstoff enthält, folgender Zusatz beigemengt werden:

- ein Kohlenwasserstoff (bevorzugt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ );
- Wasserstoff ( $\text{H}_2$ );
- und Iod, Iodwasserstoff oder ein jodierter Kohlenwasserstoff (bevorzugt  $\text{CH}_3\text{I}$ );

so dass folgende Gesamtgehalte in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt vorliegen:

25 Kohlenstoff 0,1% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 8%, Jod 0,05% - 0,5%.

Generell hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Menge des insgesamt in die Lampe eingebrachten Halogens kleiner ist als diejenige des Wasserstoffs ist. Bevorzugt ist die Menge des insgesamt in die Lampe eingebrachten Halogens um einen Faktor 2 bis 10 kleiner als diejenige des insgesamt eingebrachten Wasserstoffs.

30

Werden die Kolbenabmessungen so gewählt, dass die Kolbenwandtemperatur zwischen 150°C und 600°C liegt, kann alternativ dem Inertgas (einem Edelgas, welches ggf. noch Beimengungen an Stickstoff enthält) folgender Zusatz beigemengt werden:

- 5    - ein Kohlenwasserstoff (bevorzugt CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>);  
     - Wasserstoff (H<sub>2</sub>);  
     - und Iod, Iodwasserstoff oder ein jodierter Kohlenwasserstoff (bevorzugt CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I);

so dass folgende Gesamtgehalte in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt vorliegen:

Kohlenstoff 0,1% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 8%, Iod 0,1% - 8%, wobei der Iodgehalt und der Wasserstoffgehalt etwa gleich sind; in diesem Fall dient das Jod zur Vermeidung von zu großen Konzentrationen an freiem Wasserstoff, d.h. zur Erhöhung der Effizienz der Lampe.

- 15   Werden die Kolbenabmessungen so gewählt, dass die Kolbenwandtemperatur zwischen 150°C und 900°C liegt, kann alternativ dem Inertgas (einem Edelgas, welches ggf. noch Beimengungen an Stickstoff enthält) folgender Zusatz beigemengt werden:

- Kohlenwasserstoff (bevorzugt CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>);

- 20   - Wasserstoff (H<sub>2</sub>);  
     - Chlorwasserstoff oder ein chlorierter Kohlenwasserstoff (bevorzugt CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, oder CH<sub>3</sub>Cl),  
     - und Iod, Iodwasserstoff oder ein halogenierter Kohlenwasserstoff (bevorzugt CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I);
- 25   so dass folgende Gesamtgehalte in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt vorliegen:

Kohlenstoff 0,1% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 8%, Chlor 0,05% - 0,5%, Iod 0,1% - 8%, wobei der Iodgehalt und der Wasserstoffgehalt etwa gleich sind.

- 30   Werden die Kolbenabmessungen so gewählt, dass die Kolbenwandtemperatur zwischen 150°C und 700°C liegt, kann alternativ dem Inertgas (einem Edelgas, wel-

ches ggf. noch Beimengungen an Stickstoff enthält) folgender Zusatz beigemengt werden:

- Kohlenwasserstoff (bevorzugt CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>);
- Wasserstoff (H<sub>2</sub>);

5    - Bromwasserstoff oder ein bromierter Kohlenwasserstoff (bevorzugt CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CHBr<sub>3</sub>, oder CH<sub>3</sub>Br),

    - und Iod, Iodwasserstoff oder ein jodierter Kohlenwasserstoff (bevorzugt CH<sub>3</sub>I , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I);

so dass folgende Gesamtgehalte in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar

10   bevorzugt vorliegen:

Kohlenstoff 0,1% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 8%, Brom 0,05% - 0,5%, Jod 0,1% - 8%, wobei der Jodgehalt und der Wasserstoffgehalt etwa gleich sind, insbesondere auf einen Faktor zwei.

Bei Überlagerung eines Cyan-Kreisprozesses mit einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess und einem Halogen-Kreisprozess enthält die Füllung zusätzlich noch 0,3 mol-% bis zu 3 mol-% Cyan (welches auf beliebige Weise in die Füllung eingebracht worden sein kann).

Für eine Lampe mit einem Durchmesser des Kolbens von 10 mm und einem Leuchtkörper aus TaC besteht eine ganz konkrete Füllung aus folgenden Komponenten: 1 bar (Kaltfülldruck) Kr + 1% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 1% H<sub>2</sub> + 0,05% CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (die Konzentrationsangaben sind mol-%).

## Ansprüche

1. Glühlampe nach Anspruch 1 des Hauptpatents, dadurch gekennzeichnet, dass neben einem Inertgas folgende Zusätze für die Füllung im Kolben enthalten sind, so dass der Gesamtgehalt in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt wie folgt gegeben ist (in mol-%):
  - 5 - Kohlenstoff 0,1% - 2%, Schwefel 0,02% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 15%,
  - Kohlenwasserstoff, bevorzugt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;
  - Wasserstoff ( $\text{H}_2$ );
  - Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  oder Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  oder Methylmercaptan  $\text{CH}_3\text{SH}$  oder Ethylmercaptan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  oder Dimethylsulfid  $\text{CH}_3\text{CSCH}_3$ .
- 10 2. Lampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
  - die molare Konzentration des insgesamt in die Lampe eingebrachten Elements Schwefel um einen Faktor 0,2 bis 1 kleiner ist als die molare Konzentration des insgesamt in die Lampe eingebrachten Elements Kohlenstoff und
  - die molare Konzentration des insgesamt in die Lampe eingebrachten Elements Wasserstoff bevorzugt mindestens so groß ist wie die Summe des Vierfachen der molaren Konzentration an Kohlenstoff und des Zweifachen der molaren Konzentration an Schwefel; wobei insbesondere die molare Konzentration des Wasserstoffs bis zu einem Faktor 8 größer sein kann als diese Mindestmenge.
- 15 3. Glühlampe nach Anspruch 1 des Hauptpatents, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Inertgas folgende Zusätze für die Füllung im Kolben enthalten sind, so dass der Gesamtgehalt in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt wie folgt gegeben ist (in mol-%): Kohlenstoff 0,1% - 2%, Schwefel 0,02% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 15%, Jod 0,1% - 15%
  - Kohlenwasserstoff, bevorzugt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;
  - Wasserstoff ( $\text{H}_2$ );
  - Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  oder Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  oder Methylmercaptan  $\text{CH}_3\text{SH}$  oder Ethylmercaptan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  oder Dimethylsulfid  $\text{CH}_3\text{CSCH}_3$
  - Jodwasserstoff  $\text{HI}$  oder Methyljodid  $\text{CH}_3\text{I}$  oder Ethyljodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ .
- 25 4. Lampe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
  - die molare Konzentration des insgesamt in die Lampe eingebrachten Elements Schwefel um einen Faktor 0,2 bis 1 kleiner ist als die molare Konzentration des insge-

samt in die Lampe eingebrachten Elements Kohlenstoff, und

- die molare Konzentration des insgesamt in die Lampe eingebrachten Elements Wasserstoff bevorzugt mindestens so groß ist wie die Summe der mit 4 multiplizierten molaren Konzentration an Kohlenstoff und der mit zwei multiplizierten molaren Konzentration an Schwefel; in Einzelfällen kann die molare Konzentrationen des Wasserstoffs bis zu einem Faktor 8 größer sein als die Mindestmenge, und

- die molare Konzentration des in die Lampe eingebrachten Elements Jod zwischen 0,1% und 15% liegt und kleiner ist als die insgesamt vorhandene molare Konzentration an Wasserstoff.

5. Glühlampe nach Anspruch 9 des Hauptpatents, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Inertgas folgende Zusätze für die Füllung im Kolben enthalten sind, so dass der Gesamtgehalt in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt wie folgt gegeben ist (in mol-%): Kohlenstoff 0,1% - 2%, Schwefel 0,02% - 2%, Wasserstoff 0,2% - 15%, Chlor oder Brom 0,02% - 0,5% oder Jod 0,02% - 15% (wenn Wasserstoff durch Jod gebunden werden soll)

- Kohlenwasserstoff, bevorzugt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ );  
- Wasserstoff ( $\text{H}_2$ );  
- Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  oder Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  oder Methylmercaptan  $\text{CH}_3\text{SH}$  oder Ethylmercaptan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  oder Dimethylsulfid  $\text{CH}_3\text{CSCH}_3$

15 20 - einen halogenierten Kohlenwasserstoff, z.B. eine oder zwei der folgenden Verbindungen:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ .

6. Lampe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass

- die molare Konzentration des insgesamt in die Lampe eingebrachten Elements Schwefel um einen Faktor 0,2 bis 1 kleiner ist als die molare Konzentration des insgesamt in die Lampe eingebrachten Elements Kohlenstoff, und  
- die molare Konzentration des insgesamt in die Lampe eingebrachten Elements Wasserstoff bevorzugt mindestens so groß ist wie die Summe der mit 4 multiplizierten molaren Konzentration an Kohlenstoff und der mit zwei multiplizierten molaren Konzentration an Schwefel und der einfachen Konzentration an Chlor oder Brom; in Einzelfällen kann die molare Konzentration des Wasserstoffs bis zu einem Faktor 8 größer sein als die Mindestmenge.

7. Glühlampe nach Anspruch 11 des Hauptpatents, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Inertgas folgende Zusätze für die Füllung im Kolben enthalten sind, so

dass der Gesamtgehalt in der Gasphase bei einem Kaltfülldruck von 1 bar bevorzugt wie folgt gegeben ist (in mol-%): Kohlenstoff 0,1% - 2%, Schwefel 0,02% - 2%, Chlor 0,42% - 12%,

5           - Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ , Dischwefeldichlorid  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  oder Schwefeldichlorid  $\text{SCl}_2$ , ggf. noch Chlor  $\text{Cl}_2$  oder Chlorstickstoff  $\text{NCl}_3$ , oder  
- Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ , Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ , Chlor  $\text{Cl}_2$  oder Chlorstickstoff  $\text{NCl}_3$ .

8. Glühlampe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass folgende Merkmale erfüllt sind:

15           - die molare Konzentration des insgesamt in der Lampe befindlichen Elements Schwefel um einen Faktor 0,2 – 1 kleiner ist als die insgesamt in der Lampe befindliche Menge an Kohlenstoff;  
- die molare Konzentration an Chlor bevorzugt größer ist als die Summe aus der mit vier multiplizierten molaren Konzentration an Kohlenstoff und der mit zwei multiplizierten molaren Konzentration an Schwefel.

9. Glühlampe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 75 % der für Schwefel verwandten molaren Anteils (mol-%) durch Sauerstoff ersetzt sind.

20           10. Glühlampen nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff in Form von Verbindungen wie  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Aldehyden wie  $\text{CH}_2\text{O}$  und Ketonen wie  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  dosiert ist.

## Zusammenfassung

### **Glühlampe mit Kohlenstoff-Kreisprozess**

Die Glühlampe, die einen Kohlenstoff-Kreisprozess verwendet, ist ausgestattet mit einem Leuchtkörper, der zusammen mit einer Füllung in einem Kolben vakuumdicht eingebracht ist, wobei der Leuchtkörper ein Metallcarbid aufweist, dessen Schmelzpunkt oberhalb dem von Wolfram liegt. Der Abstand des Leuchtkörpers von der Wand des Kolbens beträgt weniger als 18 mm, wobei ein erster Kreisprozess, der dem Kohlenstoff gilt, durch den Einsatz von Kohlenstoff und Wasserstoff als Füllungszugabe bewerkstelligt wird, und wobei ein zweiter Kreisprozess, der dem Metall gilt, durch den Einsatz von Halogen bewerkstelligt wird. Im Kreisprozess wird ferner Schwefel oder Stickstoff eingesetzt.

Fig. 2

1/2

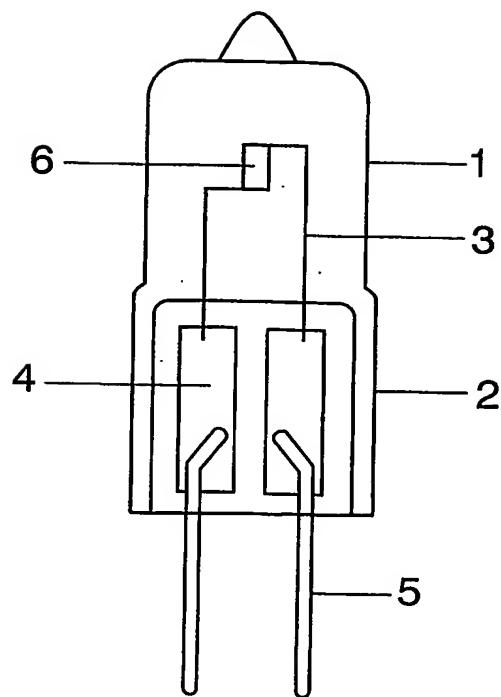


FIG 1

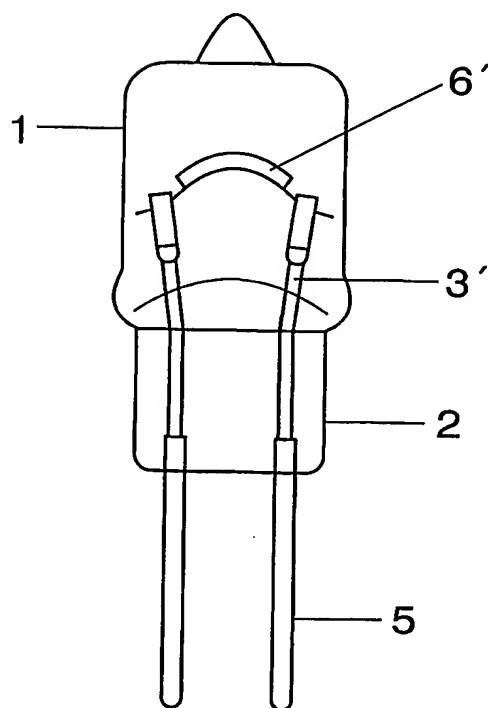


FIG 2

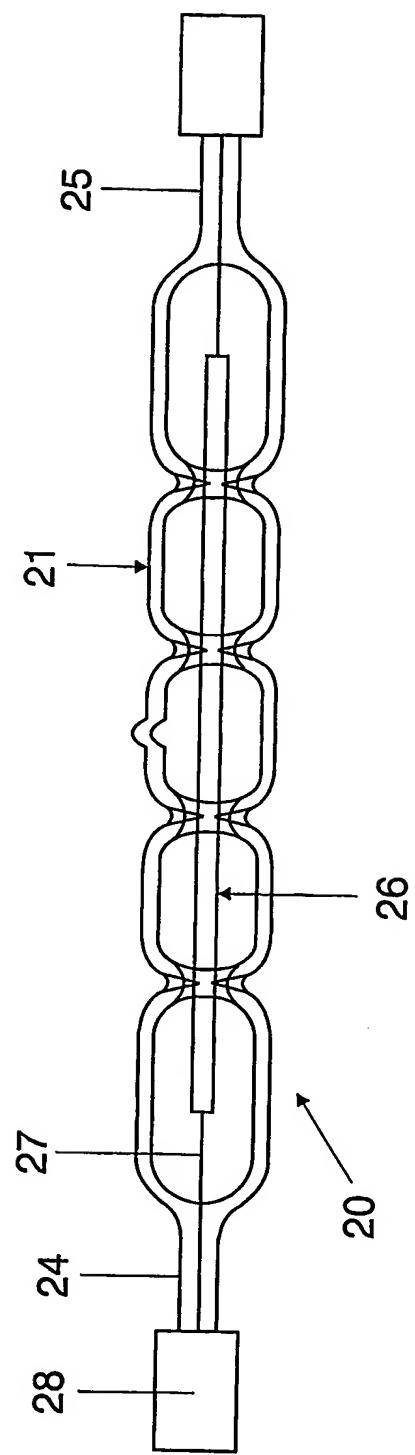


FIG 3